

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-339812

(43) 公開日 平成4年(1992)11月26日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 20/18	M L Y	7242-4 J		
2/38	M C J	7442-4 J		
2/44	M C R	7442-4 J		
C 0 9 J 5/00	J G L	6770-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数18(全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平3-273357

(22) 出願日 平成3年(1991)9月25日

(31) 優先権主張番号 07/588068

(32) 優先日 1990年9月25日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 591081206

ロクタイト・コーポレーション
 LOCTITE CORPORATION
 アメリカ合衆国、06106、コネチカット州、
 ハートフォード、コロンブス、ボウレバード、10、ハートフォード、スクエアー、ノース (番地なし)

(72) 発明者 ヤン、ダーチユン、ビリー

アメリカ合衆国、06117、コネチカット州、
 ウェスト、ハートフォード、ロストブルック、ロード、48

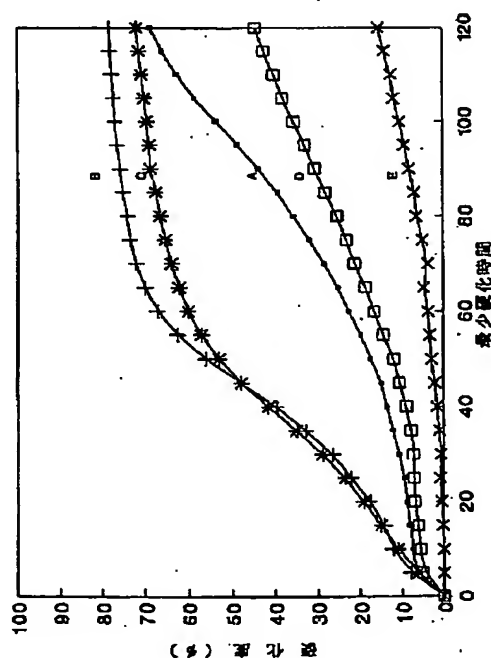
(74) 代理人 弁理士 押出 良久

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物と配合物、ならびに支持体の接着又は密着法

(57) 【要約】

【目的】 ベルオキシ開始剤を用いる (メト) アクリル酸エステル配合物

【構成】 塗布される支持体、もしくは組成物それ自体に、キサントゲン酸塩、ジチオカルバミド酸塩もしくは遷移金属のジチオリン酸塩が、スルフィミド又は同類の助促進剤配合物と一緒に含まれる時、硬化速度を促進させることを特徴とする。

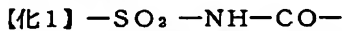


1

【特許請求の範囲】

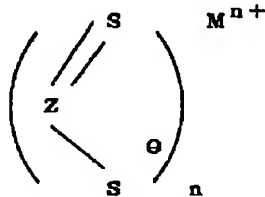
【請求項1】 硬化性組成物で、次掲、すなわち：

- (a) 少なくとも1つの（メト）アクリル酸エステルと、
- (b) 重合開始に有効な量のペルオキシ化合物と、
- (c) 化学式1



により示される普通量の官能基を有する嫌気促進剤化合物と、 (d) 重合促進に有効な量の化学式2

【化2】



【式中、Zは R_2NC 、 R^1OC 、 R^1SC 又は $(\text{OR}^1)_2\text{P}$ 、MはCu、Co、Ni、Mo、Mn、Cr、Ru、FeおよびVからなる群より選ばれるn価遷移金属、nは1、2又は3、Rは炭化水素又はヒドロキシ炭化水素基、そして R^1 は、1つ以上のヒドロキシル又はハロー基で任意に置換されるか、あるいは1つ以上のエーテル酸素原子により断続される炭化水素基】で示されるジチオール酸塩、からなる硬化性組成物。

【請求項2】 前記ジチオール酸塩は銅、ニッケル、鉄もしくはコバルト塩であることを特徴とする請求項1の組成物。

【請求項3】 前記ジチオール酸塩は銅塩であることを特徴とする請求項2の組成物。

【請求項4】 前記ジチオール酸塩はジチオカルバミド酸塩であることを特徴とする請求項1の組成物。

【請求項5】 前記ジチオール酸塩は、ジチオリン酸塩であることを特徴とする請求項1の組成物。

【請求項6】 前記ジチオール酸塩は、重量比で0.1%乃至1%の量で存在することを特徴とする請求項1の組成物。

【請求項7】 前記Rおよび R^1 基はアルキル基であることを特徴とする請求項6の組成物。

【請求項8】 前記組成物の少なくとも30%が、1分子当たり少なくとも2つの（メト）アクリル基をもつ化合物からなることを特徴とする請求項1の組成物。

【請求項9】 前記ペルオキシ化合物は、ヒドロペルオキシド又は過酸エステルであることを特徴とする請求項1の組成物。

【請求項10】 前記促進剤化合物(C)は、1%乃至5%の量で存在することを特徴とする請求項1の組成物。

【請求項11】 前記促進剤化合物(C)はスルフィミドであることを特徴とする請求項10の組成物。

【請求項12】 1対の支持体を嫌気配合物で接着する方法で、前記支持体の間に前記請求項1に示される組成

2

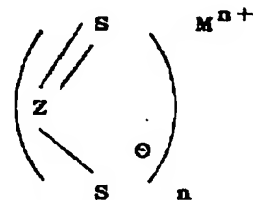
物を塗布する工程と、それらが定着するまで密着させておく工程とからなる接着法。

【請求項13】 前記MがCu、Ni、Fe又はCoであることを特徴とする請求項12の接着法。

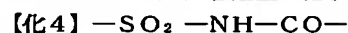
【請求項14】 前記ジチオール酸塩はキサントゲン酸塩、ジチオカルバミド酸塩もしくはジチオリン酸塩であることを特徴とする請求項13の接着法。

【請求項15】 2つの金属支持体の接着又は密着法で、前記支持体の少なくとも1つを化学式3

10 【化3】



【式中、Zは R_2NC 、 R^1OC 、 R^1SC 又は $(\text{OR}^1)_2\text{P}$ 、MはCu、Co、Ni、Mo、Mn、Cr、Ru、FeおよびVからなる群より選ばれるn価遷移金属、nは1、2もしくは3、Rは炭化水素又はヒドロキシ炭化水素基、そして R^1 は、1つ以上のヒドロキシル又はハロー基により任意置換されるか、あるいは、1つ以上のエーテル酸素原子により断続される炭化水素基】で示されるジチオール酸塩からなる組成物で、前記支持体の少なくとも1つを塗被すること、前記支持体の少なくとも1つに、(a) 少なくとも1つの（メト）アクリルエステルと、(b) 重合開始に有効な量のペルオキシ化合物、および、(c) 普通量の化学式4



で示される官能基をもつ嫌気促進剤化合物からなる組成物を塗布すること、その後、定着するまで前記支持体を密着させておくことからなる接着又は定着法。

【請求項17】 前記Mは、Co、Ni、Mo、Mn、Cr、Ru、FeもしくはVからなる群より選ばれることを特徴とする請求項1の組成物。

【請求項18】 前記Zは R_2NC 、そしてRはヒドロキシ炭化水素基であることを特徴とする請求項1の組成物。

【請求項19】 前記Rはヒドロキシ炭化水素基であることを特徴とする請求項1の組成物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ペルオキシ開始剤を用いる（メト）アクリル酸エステル配合物に関する。詳述すれば、塗布される支持体、もしくは組成物それ自体に、キサントゲン酸塩、ジチオカルバミド酸塩もしくは遷移金属のジチオリン酸塩が、スルフィミド又は同類の助促進剤配合物と一緒に含まれる時、硬化速度を促進させるものである。

【0002】

【従来の技術】嫌気配合物、すなわち酸素安定化され、又酸素誘導の結果として硬化する(メト)アクリル酸エステル配合物は、米国特許第2,628,178号での開示以来周知のものとなった。エレーションなしに安定するヒドロペルオキシド触媒を用いる配合物の発明で、米国特許第2,895,950号で開示されているものは、ねじれ止め、多孔質製品の含浸、ガasketおよび接着塗布を含む前記配合物の広範な商業用途を促進した。前記組成の硬化促進が多数の特許で開示されてきた。スルフィミド促進剤詳しくはサッカリン(安息香酸スルフィミド)が、米国特許第3,046,262号でその使用価値が開示されて以来、大抵の嫌気配合物に用いられてきた。嫌気配合物における使用で周知の他の促進剤系には、たとえば米国特許第3,041,322号、3,203,941号および3,218,305号に開示された様々なアミン化合物や、米国特許第4,513,127号および4,622,348号に開示されたようなスルフィミドおよびその中で開示された引例に類似する構造を有する種々の化合物が含まれる。ある種のアシルヒドラジン化合物が、米国特許第4,180,640号および第4,287,330号において嫌気促進剤として、好ましくは6以下の小pKaを有する酸との組み合わせで開示されている。種々の周知の種類の促進剤がしばしば市販配合物に組み合わせて使用される。

【0003】酸素誘導よりもむしろ化学的活性化に依存して硬化開始を活性化する同様のアクリル系硬化性ペルオキシ誘導組成物が、たとえば米国特許第4,442,267号、4,450,030号、4,451,615号および第4,574,142号に開示されている。このような組成物の好ましい活性剤は、アミン・アルデヒド縮合生成物である。

【0004】嫌気および化学的活性化との組み合わせを用いる配合物も周知のことである。たとえば、米国特許第3,672,942号では、多孔質製品を嫌氣的に硬化性の組成物で含浸させ、その後、表面を化学的活性剤で処理して、含浸を酸素に曝らす表面の硬化を誘導する諸工程を用いる含浸法を記述している。

【0005】適当な活性剤には、アミン・アルデヒド縮合生成物の溶液、様々な金属塩又はキレート化合物および様々なチオ尿素もしくは他の硫黄含有化合物が含まれる。未硬化表面単量体の存在を、米国特許第3,969,552号および米国特許第4,165,400号の改良法により減少させたが、それでも、促進剤リンス剤を用いて前記含浸製品の表面に最も近接した組成物の硬化の活性化を一般に勧めている。エリトロピック又はアスコルビン酸は、最近になって好ましい含浸表面活性剤となった。

【0006】遷移金属、特に銅又は鉄がペルオキシド誘導アクリル系配合物の硬化仕組みに重要な役割を果たす。これは特に嫌気硬化仕組みにその通りである。遷移

金属酸化は、しばしばペルオキシ開始剤から遊離基を生産するレッドックス反応の部分である。遷移金属は支持体自体によるかもしくは前記配合に組み入れられるか、あるいは支持体に塗布された金属塩の形をとって供給できる。銅、マンガン、鉄、コバルトおよびバナジウム塩すべて、この目的には周知で、その中でも銅と鉄とは最も普通に用いられるものである。アクリル単量体配合のエレーションを用いる含浸法においては1乃至10ppmの銅を銅塩として直接配合に添加することは典型的例である。米国特許第4,632,945号に開示されているように、銅と鉄塩の化合物もしくは錯体を用いることもできる。

【0007】キサントゲン酸塩とジチオカルバミド酸塩化合物の遊離基反応への参加が以前に報じられた。前記遊離基反応へのジチオカルバミド酸塩とキサントゲン酸塩の参加は非常に複雑で、時には両立しないものである。不飽和部位を含むゴム(たとえば、天然ゴム、ポリブタジエンおよび様々な不飽和共重合体)にあっては、これらの化合物をしばしば加硫剤として、通常少くとも1つの他の化合物と併用して用いる。実施例は特開昭57-102974号公報と欧州特許第184301号の要約である。少量のエポキシ又はハロー基を含む飽和ゴムの同様の活性度が、米国特許第3,525,721号および4,524,185号に報告されている。FeもしくはMgジアルキルジチオカルバミド酸塩は、空気存在においてメルカプタンを末端基とする重合体の硬化を起こす(米国特許第3,991,039号)。

【0008】キサントゲン酸塩もしくはジチオカルバミド酸塩の使用が、クロロブレン単量体とモノマー混合物の乳化重合のペルオキシ触媒系の部分として、米国特許第4,814,401号に教示されている。

【0009】米国特許第3,639,370号では、ジアルキルジチオカルバミド酸塩を不飽和ペルオキシ化合物たとえば α -ブチルペルマロン酸塩もしくは α -ブチルペルエチルマール酸塩との併用を、ビニル化合物たとえばアクリル酸エステルと不飽和ポリエステルとの低温重合として教示している。

【0010】一方、ジチオカルバミド酸塩も又、他の重合もしくは加硫反応における遊離基抑制剤として報告されている。

【0011】米国特許第3,378,510号ならびに4,632,950号では、ジアルキルジチオカルバミド酸塩をペルオキシ加硫飽和ゴム状重合体のスコッチ防止剤(あるいは換言すれば加硫の抑制剤)を開示している(米国特許第4,632,950号も塩素化ポリエチレン、1,4-ポリブタジエンおよびフルオロエラストマーを適当な重合体として確認している)。

【0012】米国特許第4,018,604号は、ジアルキルジチオカルバミド酸塩(たとえば、Znジオメチルジチオカルバマート)を非銀系遊離基感光フィルムの

5

かぶり防止の添加剤として教示している。

【0013】 米国特許第4, 021, 310号は、 O_2 、銅ジアルキルジチオカルバミド酸塩および、アクリル単量体の分別蒸留中の重合に対する抑制系としてヒドロキノンのような普通の抑制剤の使用を教示している。この引例の表1は、前記ジチオカルバミド酸塩がこの抑制剤系の必須成分であることを立証している。

【0014】 特開昭61-76578号公報は、アクリル単量体を用いる2液型樹脂組成を記述している。ペルオキシド（たとえばヒドロペルオキシド）を組成の第1部に入れ、バナジウム化合物をキサントゲン酸ニッケル化合物と併用して第2部に用いる。前記単量体の少くとも1部には、たとえばカルボン酸又は燐酸基、ヒドロキシ、アミノアミドもしくはエーテル基が備わっている必要がある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】 この公報は、キサントゲン化合物は前記バナジウム化合物の分解に対する安定剤として、又単量体溶液を含むバナジウムの早期ゲル化に対する抑制剤として作用しても、硬化系の活性成分として作用しない。

【0016】 本発明の目的は上記した課題を解決した硬化性組成物と配合物、ならびに支持体の接着又は密着法を提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】 1つの態様において、本発明は、新規の硬化性組成物で、(a) 少くとも1つの(メト)アクリル酸エステルと、(b) 重合開始に有効な量のペルオキシ化合物と、(c) 化学式5により示される普通量の官能基を有する嫌気促進剤化合物、

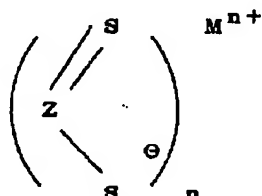
【0018】

【化5】 $-SO_2-NH-CO-$

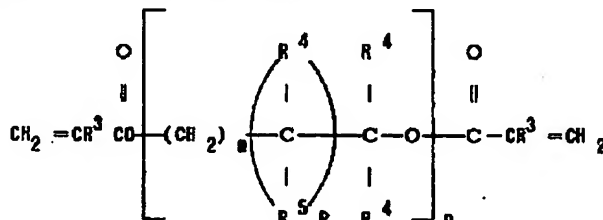
と、(d) 重合促進に有効な量の化学式6、

【0019】

【化6】



【0020】 【式中、Zは $R^2 NC$ 、 $R^1 OC$ 、 $R^1 S^*$



を有し、【式中、 R^4 は、水素、ハロゲン、4を含む1乃至4の炭素原子のアルキル、4を含む1乃至4の炭素

6

*C又は $(OR^1)_2$ 、P、MはCu、Co、Ni、Mo、Mn、Cr、Ru、FeおよびVからなる群より選ばれたn価遷移金属、nは1、2又は3、Rは炭化水素又はヒドロキシ炭化水素基、そして R^1 は、1つ以上のヒドロキシルもしくはハロー基で任意に置換されるか、あるいは1つ以上のエーテル酸素原子により断続される炭化水素基で示されるジチオール酸塩からなる硬化性組成物よりなる。

【0021】 前記組成物には、又他の普通の促進剤たとえばフェニルヒドラジドとアミン促進剤が含まれる。

【0022】 硬化促進ジチオール酸塩は、組成物に直接塗布するよりもむしろ支持体表面に塗布してそれでもなお有効な促進性を与えることができる。この方法で、前記塩は、組成物の硬化促進剤として配合物の早期重合を起こさせることなく用いることができる。従って、本発明のさらなる態様として、前記支持体の少くとも1つを上述明記したジチオール酸塩からなる組成物で塗被すること、

(a) 少くとも1つの(メト)アクリル酸エステルと、

(b) 重合開始に有効な量のペルオキシ化合物、および、(c) 普通量の化学式7で示される官能基をもつ嫌気促進剤化合物、

【0023】

【化7】 $-SO_2-NH-CO-$

とからなる組成物を前記支持体の少くとも1つに塗布すること、および前記支持体を前記組成物が硬化するまで密着させることからなる2つの金属支持体を接着又は定着させる方法がある。

【0024】 ジチオール酸塩での表面促進も、含浸法における最終工程が嫌気シーラントを用いるので利点となる。含浸と洗浄後の最終すすぎとしてのこれらの塩の1つからなる稀釈水溶液の使用は、残留塩が表面近辺の組成物の硬化を促進することになるので有利である。

【0025】

【作用】 本発明の光硬化性組成物に用いられる好ましいラジカル重合性エチレン不飽和化合物は、(メト)アクリル酸エステル化合物である。

【0026】 本発明での使用に適する単量体の1例は、次掲の化学式8、

【0027】

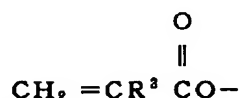
【化8】

7

原子のヒドロキシアシル、フェニールと、化学式9

【0028】

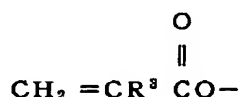
【化9】



からなる群より選ばれる基を示し、上記式中 R^3 は、水素、ハロゲンおよび1乃至4炭素原子の低級アルキルからなる群より選ばれる基であり、 R^5 は、水素、 $-\text{OH}$ と、化学式10

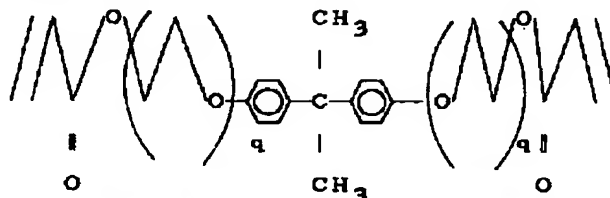
【0029】

【化10】



からなる群より選ばれる基であり、 m は、少なくとも1に等しい整数、たとえば1乃至8以上、一般には4を含む1乃至4、 n は少なくとも1に等しい整数、たとえば1乃至20以上、そして P は0又は1である] アクリル酸エステルからなる。

【0030】本発明により使用され、又上記一般式に該当する重合性ポリアクリル酸エステルは、次掲の材料に限定されることはないが、よい例である。すなわち：ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコール*



【0033】【式中、 q は少なくとも1に等しい整数、たとえば1乃至8以上、たとえば4を含む1乃至4で、かつ構造的に同様の化合物】で示されるエトキシ化ビスフェノールAジアクリレートである。

【0034】ジエチレンおよび他のポリ(メト)アクリレートエステルが好ましいが、モノアクリレートエステルを特に前記エステルの非アクリレート部分にヒドロキシル又はアミノ基、もしくは潜在的架橋部位として役立つ他の反応置換基が含まれる場合、用いることができる。有用なモノ(メト)アクリル酸単量体の実施例は、ヒドロキシエチルメタクリレート、シアノエチルアクリレート、 γ -ブチルアミノエチルメタクリレート、クリシジルメタクリレート、ジシクロペンタジェンメタクリレート、ラウリルアクリレートおよびラウリルメタクリレートである。有用単量体のさらなる詳細は、米国特許第4,287,330号の欄3、第51行乃至欄6、第44行で見ることができる。

【0035】(メト)アクリレートエステル官能価を有する珪素樹脂は、本発明で使用可能な単量体の別の鋼で

8

*ジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ジ(ペンタメチレングリコール)ジメタクリレート、テトラエチレングリセロールジメタクリレート、ジグリセロールテトラメタクリレート、テトラメチレングリセロールジメタクリレート、エチレングリセロールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレートおよびトリメチロールプロパントリアクリレートである。これらのなかで、好ましい単量体はトリエチレングリコールジメタクリレートと、ポリエチレングリコールジメタクリレートである。

10

【0031】上述の単量体のほかに、エポキシアクリル酸塩単量体(すなわち、エポキシ化合物又はプレポリマーのアクリル酸もしくはメタクリル酸との反応生成物)とウレタンアクリラートをキャップしたプレポリマー、たとえば米国特許第4,309,526号、4,295,909号、4,018,851号、4,380,613号および4,439,600号で記載のものをを用いることができる。又有用なものには、アルコキシ化ビスフェノールAの(メト)アクリル酸エステル、たとえば化学式11

【0032】

【化11】

20

ある。前記珪素樹脂の実施例は米国特許第3,878,263号、4,035,355号、4,348,454号、4,477,326号、4,503,208号、4,504,629号、4,575,545号、4,640,940号および4,604,538号に見出され、すべてこの明細書で参考として組み入れている。

40

【0036】組成物の貯蔵寿命の増大には、金属イオンが存在する場合、それを重合性単量体から除去することが望ましい。このことは、有意の量の金属イオンをしばしば含有する市販の単量体をこれらの組成物に用いる場合、特に望ましい。金属イオンの除去は、当業者に周知の機構で実施できる。

【0037】他のラジカル重合性エチレン不飽和化合物も(メト)アクリレートエステルと混合物で用いることができる。実施例には、マレイン酸とフマル酸エステルと半エステル、ケイ皮酸エステル、アクリルアミドと N -置換アクリルアミド、アクリロニトリル、ビニル官能生成物たとえば酢酸ビニル、 N -ビニルカルバゾールと N -ビニルピロリドン、およびスチリル官能生成物

50

9

たとえばスチレン、ジビニルベンゼンと米国特許第4, 543, 397号、米国特許第4, 640, 849号および欧州特許第0229, 033号に記載のスチリルオキシ化合物が含まれる。前記化合物が用いられる場合、それは配合物の単量体成分の小部分、30%以下が適当であろう。

【0038】本発明の組成物は、単一種類の重合性単量体から、もしくは2つ以上の異なる種類の重合性単量体の配合からなることができる。好ましくは、それらが実質的に100%固体配合物であること、すなわち溶剤揮発などによる実質的質量損失なしに硬化して固体樹脂になることである。

【0039】好ましい組成物には、分子当たり少くとも2つのアクリル酸もしくはメタクリレート基を特徴とする少くとも1つの単量体もしくはプレポリマーが含まれる。このような化合物は重量にして組成物の30%以上の量で適切に利用できる。本発明の組成物の改良熱的性質は、配合物がウレタンアクリレート又はウレタンメタクリレートでキャップしたプレポリマーを含む時、普通最も著しい。

【0040】本発明の組成物は、ペルオキシ開始遊離基の機構を経て硬化する。有用な開始剤は広い範囲の種類の周知のペルオキシ化合物のどれでもよい。このような開始剤の実例となるものには、ジアシルペルオキシドたとえばベンゾイルペルオキシド、ジアルキルペルオキシドたとえばジ-*t*-ブチルペルオキシド、ケトンペルオキシドたとえばメチルエチルケトンペルオキシド、容易に加水分解できる過酸エステルたとえば-*t*-ブチルペル酢酸塩、-*t*-ブチル過安息香酸、ジ-*t*-ブチルジペルフラートおよびペルオキシカーボネート、すなわちイソシアネートとヒドロペルオキシドの反応生成物である。特に有用な鋼のペルオキシ開始剤は、有機ヒドロペルオキシドたとえばクメンヒドロペルオキシド、メチルエチルケトンヒドロペルオキシド、-*t*-ブチルヒドロペルオキシドなどである。これらのうち、クメンヒドロペルオキシドが特に好ましい。ヒドロペルオキシドを、若干の(メト)アクリル酸エステル単量体のエレーションにより現場で発生させることも技術上周知のことである。ペルオキシ開始剤は、重量比で全配合物の約0.01%乃至約10%、好ましくは重量比で0.1%乃至約5%、最も好ましくは重量比で約1%乃至3%の濃度で用いる方がよい。

【0041】本発明の組成物には又、普通量の化学式12、

【0042】

【化12】 $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-$

の官能基をもつ促進剤化合物が含まれる。このような化合物は嫌気配合物において周知で、それにはスルフィミドが含まれ、そのサッカリン(安息香酸スルフィミド)が最も広く使用されるものである。この部類の嫌気促進

10

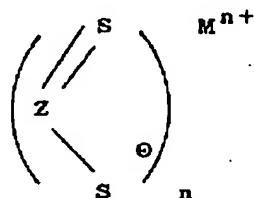
剤配合物の他の実施例が米国特許第3, 046, 262号、4, 429, 063号、4, 443, 587号、4, 447, 588号、4, 513, 127号および4, 622, 348号に記載されている。これの適用上、このような化合物のどれも、「スルフィミド型」促進剤という。典型的例として、このような化合物は重量比で約0.01乃至10%、さらに典型的例として0.1乃至5%、好ましくは1乃至3%の量で用いられる。

【0043】最も好ましい結果を得るには組成物の活性エレーションが維持されない場合、本発明の嫌気配合物に用いられるジチオール酸塩を支持体上に用いる少し以前に添加する方がよい。組成物を含む前記ジチオール酸の薄膜は未硬化のまま残る一方、空中酸素に暴露されるが、相対的に小さい容積の促進組成物さえも、活性エレーションなしの混合の少し後に重合が始まる。このことは、本発明の嫌気配合物が2液型組成物から、前記2液の拡散を使用時に混合又は接触させることで容易に調製できるので、重大な欠点とはならない。

【0044】本発明の配合物と方法に用いられる、キサントゲン酸塩、ジチオカルバミド酸塩、ジチオカルボン酸塩およびジチオリン酸塩は化学式13

【0045】

【化13】



で示され、【式中、Zは R_2NC 、 R^1OC 、 R^1SC 又は $(\text{OR}^1)_2\text{P}$ 、MはCu、Co、Ni、Mo、Mn、Cr、Ru、FeおよびVからなる群より選ばれるn価遷移金属、nは1、2又は3、Rは炭化水素又はヒドロキシ炭化水素基、そして R^1 は1つ以上のヒドロキシル又はハロー基で任意に置換されたかもしくは1つ以上エーテル酸素原子により断続された炭化水素基である。Cu、Co、NiおよびFeは好ましい遷移金属】であるジチオール酸塩化合物である。

【0046】ジチオール酸塩は、金属イオンが重合開始のレドックスサイクル中の分解又は反応までジチオール酸塩官能基としっかりと会合する中性錯体として存在する。このことはジチオール酸塩が嫌気機構において十分な溶解度を示すことになる。そのうえ、有機基の操作が容易に行われて、特定単量体系中の前記塩の溶解度を改質する。ジチオール酸塩液又は対立イオンが金属支持体に対する硬化接着剤の付着力強化を付与する。

【0047】ジチオール酸塩の溶解度は、前記R又は R^1 基の選択により改質できる。たとえば、ジベンジルジチオカルバミド酸塩は、ジブチルジチオカルバミド酸塩よりも(メト)アクリル酸塩でキャップしたエトキシ化

ビスフェノールAによって溶解する。

【0048】ジチオール酸塩の有効量は非常に少くですむ。表面活性化には、表面をわずか数ppmにするだけで、硬化速度を実質的に改良するに十分である。接着剤およびシーラント組成物に添加する時、一般に推奨できる量は、重量比で0.01乃至5.0%、好ましくは0.1乃至1.0%である。

【0049】他の薬剤たとえば増粘剤、可塑剤、付加促進剤、着色剤、定着剤などは、技術上周知のもので、機能的に望ましい場合、それらがその意図された目的のため組成物の機能化を妨害しないことだけを条件にして、有利に組み入れることができる。これはもちろん簡単な実験で測定できる。

【0050】

【実施例】本発明は、次掲の非限定実施例により解説できる。

実施例1

原嫌気配合物（配合E）を、100gのトリエチレングリコールジメタグリレート、2.75mlのクメンヒドロペルオキシドおよび0.7gの安息香酸スルフィミドに添加して調製した。それぞれ0.35gのジアセチルアセトン酸銅、エチルキサントゲン酸銅、ジメチルジチオカルバミド酸銅、ジオクタデシルジチオリン酸ニッケルを先に添加してあった同一の配合物（A乃至D）も調製した。塩化ナトリウム円板と磨きアルミニウムパネル（極微量の銅を含む）の間の様々の組成物の硬化速度を実時間FTIRにより2時間監視した。監視の結果は図1にプロットされ、硬化の測定度は、前記塩とアルミニウム板の間に組成物を配置して直ちに観測された量から組成物に観測されたアクリル不飽和の損失百分比として測定された。

【0051】図1で容易にわかるように、配合物A乃至Dはすべて、原配合物Eに対する硬化の有意の促進を示した。さらに、前記3つの銅含有配合物のうち、本発明内の2つ（BとC）は、一般に用いられる先行技術銅促進剤塩を含む配合物Aよりもずっと速い（すなわち、それらはずっと速い定着時間をもっていた）硬化平坦域に達した。

実施例2

実施例1の原配合物に、0.70gのジメチルジチオカルバミド酸銅を添加すると、実施例1と同様に観測された。結果を図2に（配合物F）を前記原配合物のそれらに限ったもの（E）と、又0.35gの同一ジチオカルバミド酸塩を添加した原配合物（C）と比較してプロットする。図はジチオカルバミド酸塩濃度の増加と共に硬化がますます促進されることと、より急速に硬化する配

合物Fで得られるいくぶん低目の硬化平坦域のあることを立証する。

実施例3

実施例1に示された原配合物に、それぞれ0.35gのテトラメチルチウラムスルフィド（配合物G）とテトラエチルチウラムジスルフィド（配合物H）を添加した。これらの組成物の硬化が実施例1と同様観測された。結果を図3に、原配合物のそれらに限ったもの（E）と、0.35gのジメチルジチオカルバミド酸銅を添加した原配合物（C）と対照しプロットする。図3は、金属イオンが、正にジチオラート官能基でなく、硬化促進を必要とすることを立証している。

実施例4

スルフィミド型助促進剤のない原配合物（配合物I）を、100gのトリエチレングリコールジメタクリル酸塩に2.75mlのクメンヒドロペルオキシドを添加して調製した0.35gのジメチルジチオカルバミド酸銅を添加してあった同一の配合物も調製した（配合物J）。両配合物の硬化が実施例1と同様観測された。配合物CおよびEの結果と対照してプロットする図4は、前記スルフィミド型助促進剤が、ジチオラート錯体塩化合物を用いて有意の促進達成に必要であることを立証している。

【0052】実施例1に示された原配合物に、0.35gのビス-2-ヒドロキシエチルジチオカルバミド酸塩を添加すると、実施例1と同様の硬化が観測された。その結果を図5（配合物K）に前記原配合物Eのそれらと対照して、又0.35gのジメチルジチオカルバミド酸銅（配合物C）を添加した原配合物と対照してプロットする。図5は、ジチオラート基上の置換を性能の低下なしに変化できる。

【0053】

【発明の効果】本発明によれば優れた硬化速度を有するもので得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の配合物A～Dを用いて得られた結果を、比較配合物Eと比較する実時間FTIR研究により測定された硬化度対時間をプロットした図である。

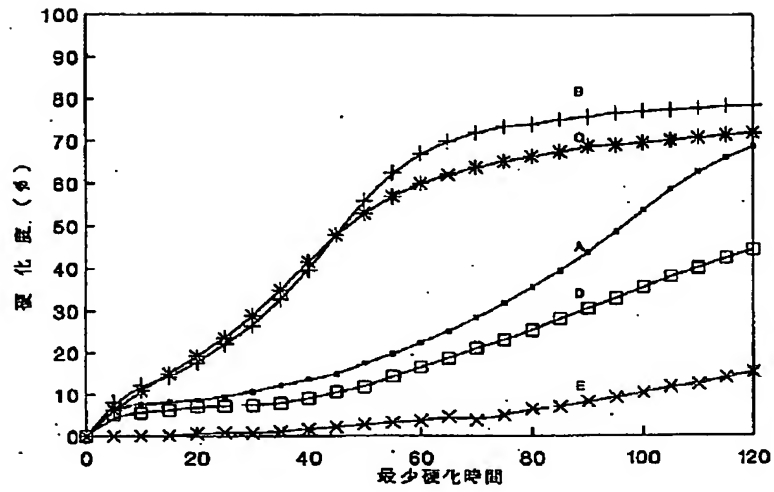
【図2】本発明の配合物CとFと、比較配合物Eとを比較する図1と同様の図である。

【図3】本発明の配合物Cと、比較配合物E、G、Hとを比較する図1と同様の図である。

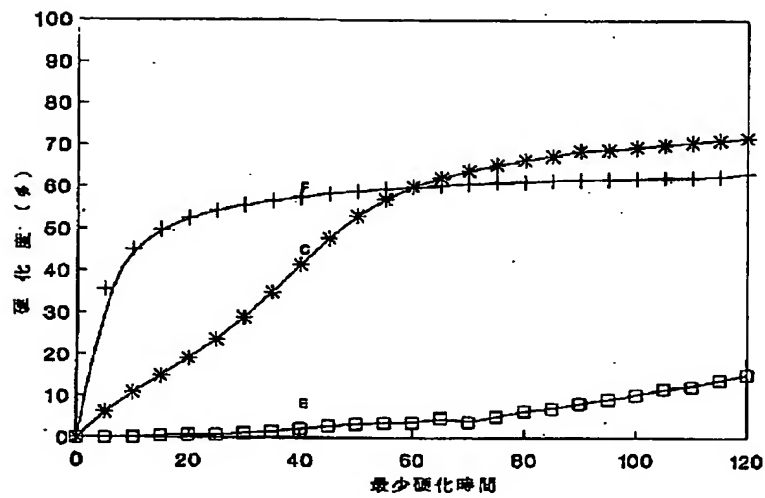
【図4】本発明の配合物Cと、比較配合物E、I、Jとを比較する図1と同様の図である。

【図5】本発明の配合物C、Kと比較配合物Eとを比較する図1と同様の図である。

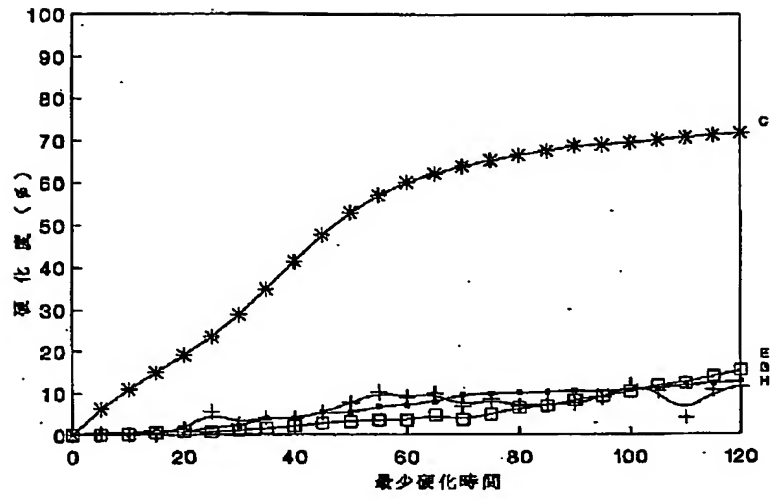
【図1】



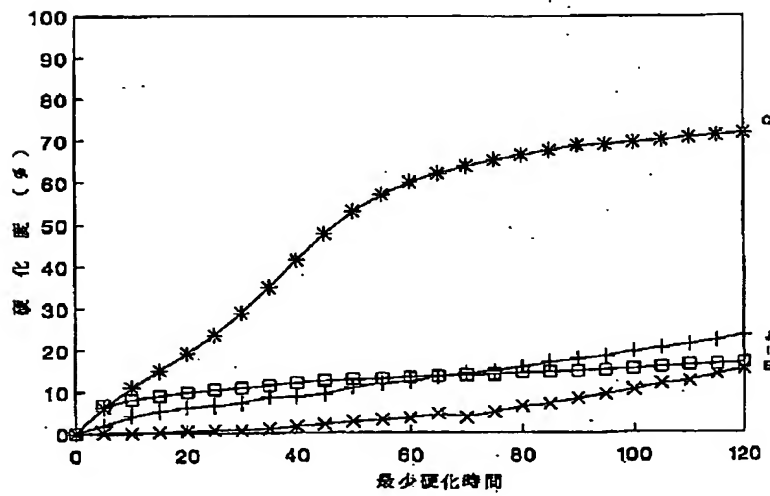
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

